

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045424

(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-227003

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 27.07.2001

(72)Inventor : ISHIDA YUKO
OKAHARA KENJI

(54) ELECTRODE ACTIVE MATERIAL CONTAINING COMPOSITION, ELECTRODE USING IT, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode active material containing composition constituting an electrode active material containing layer of a layered lithium composite oxide, capable of suppressing drop in discharging capacity in a low temperature atmosphere, and provide an electrode using the composition and a lithium secondary battery.

SOLUTION: This electrode active material composition contains a component (A), a component (B), and a component (C), and the electrode is formed by forming a layer comprising the composition on a current collector, and the lithium secondary battery is composed of a positive electrode comprising the electrode, a negative electrode, and an electrolyte. (A): The layered lithium composite oxide containing a lithium (Li) atom, and at least two selected from a transition metal atom group comprising nickel (Ni), manganese (Mn), and cobalt (Co). (B): A conductive material comprising a carbonaceous material whose BET specific surface area (SSAB) is 50-2000 m²/g. (C): A binder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-45424
(P2003-45424A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-227003(P2001-227003)	(71) 出願人	000003968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成13年7月27日 (2001.7.27)	(72) 発明者	石田 優子 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	岡原 賢二 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電極活物質含有組成物、並びにそれを用いた電極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 層状リチウム系複合酸化物の電極活物質含有層を構成する組成物であって、低温雰囲気下での放電容量の低下を抑制した電極活物質含有組成物、並びに該組成物を用いた電極及びリチウム二次電池を提供する。

【構成】 下記の (A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分を含有する電極活物質含有組成物、並びに、集電体表面に該組成物からなる層が形成されている電極、及び、該電極からなる正極、負極、及び電解質から構成されているリチウム二次電池。

(A) リチウム (Li) 原子と、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、及びコバルト (Co) からなる遷移金属原子群から選択される少なくとも2種とを含んでなる層状リチウム系複合酸化物

(B) BET法による比表面積 (SSA_B) が50～2,000 m² / gの炭素質材料からなる導電剤

(C) 結着剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を含有することを特徴とする電極活物質含有組成物。

(A) リチウム(Li)原子と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、及びコバルト(Co)からなる遷移金属原子群から選択される少なくとも2種とを含んでなる層状リチウム系複合酸化物

(B) BET法による比表面積(SSA_B)が $50 \sim 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素質材料からなる導電剤

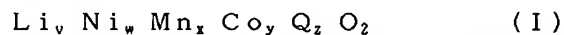
(C) 結着剤

【請求項2】 (A)成分の層状リチウム系複合酸化物が、BET法による比表面積(SSA_A) $0.1 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のものである請求項1に記載の電極活物質含有組成物。

【請求項3】 (A)成分の層状リチウム系複合酸化物の比表面積(SSA_A)と(B)成分の導電剤の比表面積(SSA_B)とが、 $25 \leq SSA_B/SSA_A^{1/2} \leq 900$ の関係を有する請求項1又は2に記載の電極活物質含有組成物。

【請求項4】 (A)成分の層状リチウム系複合酸化物が、下記一般式(I)で表される複合酸化物である請求項1乃至3のいずれかに記載の電極活物質含有組成物。

【化1】



〔式(I)中、 v は、 $0.8 \leq v \leq 1.2$ の数であり、 w 、 x 、 y 、及び z は、 w 、 x 、及び y のうち少なくとも2つは0より大きく、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、及び、 $0.8 \leq w+x+y+z \leq 1.2$ の関係を満たす数であり、 Q は、Be、B、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、及びGaからなる原子群から選択されるいずれかを示す。〕

【請求項5】 前記一般式(I)における w 及び x が0より大きく、且つ、 $0.7 \leq w/x \leq 9.0$ の関係を満たす請求項4に記載の電極活物質含有組成物。

【請求項6】 全組成物に対して、(A)成分が10～99重量%、(B)成分が0.01～50重量%、

(C)成分が0.1～80重量%の含有割合である請求項1乃至5のいずれかに記載の電極活物質含有組成物。

【請求項7】 集電体表面に請求項1乃至6のいずれかに記載の電極活物質含有組成物からなる層が形成されていることを特徴とする電極。

【請求項8】 請求項7に記載の電極からなる正極、負極、及び電解質から構成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層状リチウム系複合酸化物の電極活物質含有組成物であって、リチウム二次電池の正極の電極活物質含有層として好適に用いられ

る電極活物質含有組成物、並びに該組成物を用いた電極及びリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、リチウム二次電池は、高エネルギー密度及び高出力密度等に優れ、小型化・軽量化できることから、ノート型パソコン、携帯電話、ハンディビデオカメラ等の携帯機器の電源として急激な伸びを示すと共に、電気自動車、電力のロードレベリング等の電源としても注目されている。

【0003】そして、そのリチウム二次電池の正極としては、集電体と、その表面に形成された、正極活物質、導電剤、及び結着剤を含有する正極活物質含有層とからなり、その正極活物質としては、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属との複合酸化物が、高性能の電池特性が得られることから注目され、一部実用化に到っている。

【0004】更に、複合酸化物としての安定化や、電池としての高容量化或いは高温での電池特性の改良等を目的とし、経済性等も勘案して、それらの遷移金属原子の一部を他の金属原子で置換した各種の複合酸化物の研究も進められており、その中で、 $\text{LiNi}_{1-a}\text{Mn}_a\text{O}_2$ ($0 < a < 1$)で表される層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が注目され、例えば、Solid State Ionics 311-318(1992)、J. Mater. Chem. 1149-1155(1996)、J. Power Sources 629-633(1997)、J. Power Sources 46-53(1998)等には、 $0 \leq a \leq 0.5$ の層状複合酸化物の単一相の合成例が報告され、又、第41回電池討論会2D20(2000)では、 $a=0.5$ 、即ちNi/Mn=1の単一相の合成例が報告されている。

【0005】ところが、本発明者等の検討によると、正極として、上記の層状リチウム系複合酸化物をはじめとする、Ni、Mn、及びCoからなる遷移金属原子群から選択される少なくとも2種を含む層状リチウム系複合酸化物を正極活物質として正極活物質含有層に用いたリチウム二次電池においては、特に、電気自動車用や、電力のロードレベリング用等、大容量でエネルギー密度が高く、且つ、低温雰囲気下においてパルスの使用方法で大電力を取り出す必要がある分野において、低温雰囲気下での放電容量が低下するという問題を内在することが判明した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術としての層状リチウム系複合酸化物における前記問題を解決すべくなされたものであって、従って、本発明は、層状リチウム系複合酸化物の電極活物質含有層を構成する組成物であって、低温雰囲気下での放電容量の低下を抑制した電極活物質含有組成物、並びに該組成物を用いた電極及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、電極活物質含有層に用いる導電剤の比表面積が重要であり、従来より導電剤として用いられている炭素質材料の比表面積が $30 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であるのに対して、比表面積の大きい炭素質材料を用いることによって、前記目的を達成できることを見出し本発明に到達したもので、従って、本発明は、下記の(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を含有する電極活物質含有組成物、並びに、集電体表面に該組成物からなる層が形成されている電極、及び、該電極からなる正極、負極、及び電解質から構成されているリチウム二次電池、を要旨とする。

(A) リチウム(Li)原子と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、及びコバルト(Co)からなる遷移金属原子群から選択される少なくとも2種とを含んでなる層状リチウム系複合酸化物

(B) BET法による比表面積(SSA_B)が $50 \sim 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素質材料からなる導電剤

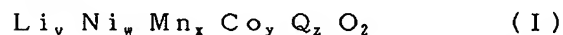
(C) 結着剤

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の電極活物質含有組成物を構成する(A)成分の層状リチウム系複合酸化物としては、リチウム原子(Li)と、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、及びコバルト(Co)からなる遷移金属原子群から選択される少なくとも2種とを含んでなり、下記一般式(I)で表される複合酸化物が好ましい。

【0009】

【化2】



【0010】〔式(I)中、 v は、 $0.8 \leq v \leq 1.2$ の数であり、 w 、 x 、 y 、及び z は、 w 、 x 、及び y のうち少なくとも2つは0より大きく、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、及び、 $0.8 \leq w+x+y+z \leq 1.2$ の関係を満たす数であり、Qは、Be、B、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、及びGaからなる原子群から選択されるいずれかを示す。〕

【0011】前記式(I)において、 v は、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ であるのが好ましく、 $0.95 \leq v \leq 1.05$ であるのが更に好ましい。又、 $w+x+y+z$ は、 $0.9 \leq w+x+y+z \leq 1.1$ であるのが好ましく、 $0.95 \leq w+x+y+z \leq 1.05$ であるのが更に好ましい。 v が前記範囲超過で、 $w+x+y+z$ が前記範囲未満では、層状複合酸化物として結晶構造が不安定となって、電池に用いたときに電池容量の低下を引き起こす傾向となり、一方、 v が前記範囲未満で、 $w+x+y+z$ が前記範囲超過では、電池の充放電に関与できるリチウムが減少し、電池容量の低下を引き起こす傾向となる。

【0012】又、 w 、 x 、 y は、 $0 < w \leq 0.7$ 、 $0 < x \leq 0.7$ 、 $0 < y \leq 0.7$ であるのが好ましく、又、 $0.65 \leq w+x \leq 1.0$ であるのが好ましく、 0.7

$5 \leq w+x \leq 1.0$ であるのが更に好ましい。 $w+x$ が前記範囲未満では、電池に用いたときに電池容量の低下を引き起こす傾向となり、一方、前記範囲超過では、経済性の面で不利となる。更に、 $0.7 \leq w/x \leq 9$ であるのが好ましく、 $0.8 \leq w/x \leq 1.2$ であるのがより好ましく、 $0.9 \leq w/x \leq 1.1$ であるのが更に好ましく、 $0.95 \leq w/x \leq 1.05$ であるのが特に好ましい。 w/x が前記範囲未満では、層状複合酸化物を単一相で得ることが困難な傾向となり、一方、前記範囲超過では、経済性の面で不利となる。

【0013】又、 z は、 $0 \leq z \leq 0.25$ であるのが好ましく、 $0 \leq z \leq 0.2$ であるのが更に好ましい。 z が前記範囲超過では、電池に用いたときに電池容量の低下を引き起こす傾向となる。尚、Qとしては、Mg、Al、Ca、Cr、Feが好ましく、Alが特に好ましい。

【0014】本発明において、前記(A)成分の層状リチウム系複合酸化物は、SEM観察により測定した平均一次粒子径が、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下のものである。又、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置により測定した平均二次粒子径が、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以下のものである。

【0015】又、BET法による比表面積(SSA_B)が、通常 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、通常 $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものである。

【0016】本発明における前記(A)成分の層状リチウム系複合酸化物は、例えば、リチウム源化合物と、ニッケル源化合物、マンガン源化合物、及びコバルト源化合物からなる群から選択される少なくとも2種と、更に必要に応じて、マグネシウム源化合物、アルミニウム源化合物、カルシウム源化合物、クロム源化合物、及び鉄源化合物等とを、乾式粉碎機を用いて粉碎及び混合した後、焼成する乾式法、又は、水等の媒体中にこれらの化合物を加え、媒体攪拌式粉碎機等の湿式粉碎機を用いて粉碎及び混合するか、或いは、これらの化合物を乾式粉碎機を用いて粉碎した後、水等の媒体中に加え混合する等の方法により調製したスラリーを、噴霧乾燥等により乾燥させ、焼成する湿式法、により粉体として製造することができるが、本発明においては、後者湿式法によるのが好ましい。

【0017】尚、ここで、好ましいとする前記湿式法において、スラリー中における化合物全体による固形分濃度としては、その後の噴霧乾燥等の乾燥により形成される粉体粒子径を最適な範囲に確保する上で、通常10重

量%以上、好ましくは12.5重量%以上とし、又、均一なスラリーを確保する上で、通常50重量%以下、好ましくは35重量%以下とする。

【0018】又、スラリー中における各化合物の平均粒子径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置により測定した値として、その後の焼成における反応性、及び高嵩密度等を確保する上で、通常2 μ m以下、好ましくは1 μ m以下、更に好ましくは0.5 μ m以下とし、又、経済性の面から、通常0.01 μ m以上、好ましくは0.05 μ m以上、更に好ましくは0.1 μ m以上とする。

【0019】又、スラリーの粘度としては、BM型粘度計により測定した値として、その後の噴霧乾燥等の乾燥により形成される粉体粒子径を最適な範囲に確保する上で、通常50mPa・秒以上、好ましくは100mPa・秒以上、更に好ましくは200mPa・秒以上とし、又、スラリーの取扱性を確保する上で、通常3000mPa・秒以下、好ましくは2000mPa・秒以下、更に好ましくは1600mPa・秒以下とする。

【0020】又、ここで、リチウム源化合物、ニッケル源化合物、マンガン源化合物、及びコバルト源化合物、並びに、マグネシウム源化合物、アルミニウム源化合物、カルシウム源化合物、クロム源化合物、及び鉄源化合物等としては、リチウム、ニッケル、マンガン、コバルト、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、クロム、及び鉄等の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、アルキル化物、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、スラリー化における媒体への分散或いは溶解性、複合酸化物への反応性、及び、焼成時におけるNO_x、SO_x等の非発生性等を考慮して選択される。

【0021】そのリチウム源化合物としては、具体的には、例えば、Li₂O、LiOH、LiOH・H₂O、Li₂CO₃、LiNO₃、LiOCOCH₃、Li₃(OCOC)₃H₄OH、LiCH₃、LiC₂H₅、LiCl、LiI等が挙げられ、中で、LiOH・H₂O、Li₂CO₃、LiNO₃、LiCH₃CO₂が好ましく、LiOH・H₂Oが特に好ましい。

【0022】又、ニッケル源化合物としては、具体的には、例えば、NiO、Ni(OH)₂、NiOOH、NiCO₃・2Ni(OH)₂・4H₂O、Ni(NO₃)₂・6H₂O、NiSO₄、NiSO₄・6H₂O、Ni(OCO)₂・2H₂O、Ni(OCOCH₃)₂、NiCl₂等が挙げられ、中で、NiO、Ni(OH)₂、NiOOH、NiCO₃・2Ni(OH)₂・4H₂O、NiC₂O₄・2H₂Oが好ましく、NiO、Ni(OH)₂、NiOOHが特に好ましい。

【0023】又、マンガン源としては、具体的には、例えば、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnOOH、MnCO₃、Mn(NO₃)₂、MnSO₄、Mn

(OCOCH₃)₂、Mn(OCOCH₃)₃、Mn₃[(OCOC)₃H₄OH]₂、MnCl₂、MnCl₃等が挙げられ、中で、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnOOHが好ましく、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄が特に好ましい。

【0024】又、コバルト源化合物としては、具体的には、例えば、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄、Co(OH)₂、Co(NO₃)₂・6H₂O、Co(SO₄)₂・7H₂O、Co(OCOCH₃)₂・4H₂O、CoCl₂等が挙げられ、中で、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄、Co(OH)₂が好ましく、Co(OH)₂が特に好ましい。

【0025】又、マグネシウム源化合物としては、具体的には、例えば、MgO、Mg(OH)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、MgSO₄、Mg(OCO)₂・2H₂O、Mg(OCOCH₃)₂・4H₂O、MgCl₂等が挙げられ、中で、MgO、Mg(OH)₂が好ましく、Mg(OH)₂が特に好ましい。

【0026】又、アルミニウム源化合物としては、具体的には、例えば、Al₂O₃、Al(OH)₃、AlOOH、Al(NO₃)₃・9H₂O、Al₂(SO₄)₃、AlCl₃等が挙げられ、中で、Al₂O₃、Al(OH)₃、AlOOHが好ましく、AlOOHが特に好ましい。

【0027】又、カルシウム源化合物としては、具体的には、例えば、CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃、Ca(NO₃)₂・4H₂O、CaSO₄・2H₂O、Ca(OCO)₂・H₂O、Ca(OCOCH₃)₂・H₂O、CaCl₂等が挙げられ、中で、CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃が好ましく、Ca(OH)₂が特に好ましい。

【0028】又、クロム源化合物としては、具体的には、例えば、CrO、CrO₂、Cr₂O₃、Cr(OH)₂、Cr₂O₃・nH₂O、CrSO₄・7H₂O、Cr₂(SO₄)₃、Cr(OCOCH₃)₂・2H₂O、Cr(OCOCH₃)₃、CrCl₂、CrCl₃等が挙げられ、中で、CrO、CrO₂、Cr₂O₃、Cr(OH)₂、Cr₂O₃・nH₂Oが好ましく、CrO、CrO₂、Cr₂O₃が特に好ましい。

【0029】又、鉄源化合物としては、具体的には、例えば、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeOOH、Fe(NO₃)₃・9H₂O、FeSO₄・7H₂O、Fe₂(SO₄)₃・nH₂O、Fe(OCO)₂・2H₂O、FeCl₂、FeCl₃等が挙げられ、中で、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeOOHが好ましく、Fe₂O₃、FeOOHが特に好ましい。

【0030】又、好ましいとする前記湿式法において、粉碎及び混合された前記スラリーを乾燥させる噴霧乾燥とは、前記スラリーを加熱された気体流中へ噴霧飛散させ、該気体流で搬送しながら急速に乾燥させて粉体を得

る公知の乾燥法であり、本発明においては、ノズルの先端から加圧気体によってスラリーを噴射させる方法が好ましく、そのノズルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、特許第2797080号公報に記載されている如き、中心と外周から加圧気体を噴射し、内周からリング状にスラリーを噴射する三重管構造のノズルが好適であり、又、その加圧気体としては、空気、窒素等が用いられ、そのガス線速としては、通常100m/秒以上、好ましくは200m/秒以上、更に好ましくは300m/秒以上とし、通常1000m/秒以下とする。又、加熱された気体流としては、通常50℃以上、好ましくは70℃以上とし、通常120℃以下、好ましくは100℃以下の温度とした加熱空気、窒素等を、上部から下部に向けてダウンフローさせた気体流とするのが好ましく、前記ノズルからのスラリーの噴射方向を水平として、その気体流に対して直交方向に噴射させ、乾燥させるのが好ましい。

【0031】この噴霧乾燥により、前記各化合物の粉碎混合物としての球形状の粉体を得られる。その粉体の平均粒子径は、前述の噴霧方法、ノズル形状、加圧気体噴射速度、スラリー供給速度、加熱気体流温度等によって制御することができるが、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置により測定した値として、好ましくは50μm以下、更に好ましくは30μm以下とし、通常4μm以上、好ましくは5μm以上とする。

【0032】前記噴霧乾燥により得られた粉体は、例えば、箱型炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等の装置内で、空気等の酸素含有ガス或いは酸素ガス雰囲気下、又は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、好ましくは酸素含有ガス或いは酸素ガス雰囲気下、加熱処理焼成される。

【0033】その際の焼成温度としては、反応性を確保する上で、通常700℃以上、好ましくは750℃以上、更に好ましくは800℃以上とし、又、欠陥のない層状複合酸化物を形成する上で、通常1050℃以下、好ましくは1000℃以下、更に好ましくは950℃以下とする、尚、その際の加熱時間としては、0.5～50時間程度とし、加熱処理後、5℃/分以下の速度で徐冷するのが好ましい。

【0034】本発明の電極活物質含有組成物を構成する(B)成分の導電剤としては、従来公知のものが用いられ、具体的には、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、アセチレンブラック、特殊ファーネスブラック(例えば、ケッチェンブラックインターナショナル社製「ケッチェンブラック」)等のカーボンブラック、活性炭、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素質材料の微粒子が挙げられ、中で、本発明においては、アセチレンブラック、及び「ケッチェンブラック」が好ましく、「ケッチェンブラック」の単独使用、或いは、「ケッチェンブラック」と他の導電剤との併用が特に好ましい。

【0035】そして、本発明における(B)成分の導電剤としては、これらの炭素質材料は、BET法による比表面積(SSA_B)が50m²/g以上であることが必須であり、70m²/g以上であるのが好ましく、100m²/g以上であるのが更に好ましく、又、2,000m²/g以下であることが必須であり、1,500m²/g以下であるのが好ましく、1,300m²/g以下であるのが更に好ましく、1,000m²/g以下であるのが特に好ましい。比表面積が前記範囲未満及び前記範囲超過のいずれの場合共、低温雰囲気下における放電容量の低下を抑制することが困難となる。

【0036】又、本発明において、前記(A)成分の層状リチウム系複合酸化物の比表面積(SSA_A)と前記(B)成分の導電剤の比表面積(SSA_B)とは、 $25 \leq SSA_B / SSA_A^{1/2} \leq 900$ の関係を有するのが好ましく、 $50 \leq SSA_B / SSA_A^{1/2} \leq 900$ の関係を有するのが更に好ましく、 $90 \leq SSA_B / SSA_A^{1/2} \leq 900$ の関係を有するのが特に好ましい。 $SSA_B / SSA_A^{1/2}$ が前記範囲未満及び前記範囲超過のいずれの場合共、低温雰囲気下における放電容量の低下を抑制することが困難な傾向となる。

【0037】尚、本発明において、前記(A)成分の層状リチウム系複合酸化物、及び、前記(B)成分の導電剤の比表面積の測定は、BET式粉体比表面積測定装置を用い、ASTM D3037に準拠したBET法(窒素表面積法)により測定したものである。

【0038】又、本発明の電極活物質含有組成物を構成する(C)成分の結着剤としても、従来公知のものが用いられ、具体的には、例えば、例えば、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等の樹脂、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、弗素ゴム等のゴム、その他、ポリ酢酸ビニル、セルロース等の高分子物質等が挙げられる。

【0039】尚、本発明の電極活物質含有組成物における前記(A)成分の層状リチウム系複合酸化物、前記(B)成分の導電剤、及び、前記(C)成分の結着剤の各含有割合は、前記(A)成分としては、電池容量等の電池特性を確保する上で、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とし、電極としての機械的強度等を確保する上で、通常99重量%以下、好ましくは97重量%以下、更に好ましくは95重量%以下とする。又、前記(B)成分としては、導電性等の電池特性を確保する上で、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上とし、電池容量等の電池特性を確保する上で、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下とする。又、前記(C)成分としては、

電極としての機械的強度等を確保する上で、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、更に好ましくは3重量%以上、特に好ましくは5重量%以上とし、電池容量や導電性等の電池特性を確保する上で、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、更に好ましくは30重量%以下、特に好ましくは20重量%以下とする。尚、本発明において、この正極活物質含有組成物中には、正極活物質として、更に、 LiFePO_4 等のリチウムイオンを吸蔵・放出し得る活物質を含有してもよい。

【0040】本発明の前記電極活物質含有組成物は、従来公知の方法により、電極活物質としての前記(A)成分の層状リチウム系複合酸化物と、前記(B)成分の導電剤と、前記(C)成分の結着剤とを、溶媒に分散させた塗布液となし、該塗布液を集電体表面に塗布し、乾燥させた後、好ましくは一軸プレスやロールプレス等により圧密化処理を行うことにより、集電体表面に電極活物質含有層として形成されて電極とされ、リチウム二次電池の正極として好適に用いられる。

【0041】ここで、用いられる溶媒としては、例えば、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル系溶媒、ジエチルトリアミン、N、N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン系溶媒、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0042】又、集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の、厚みが、通常1~1000 μm 、好ましくは5~500 μm 、更に好ましくは5~100 μm の箔が挙げられ、正極の集電体としてはアルミニウム箔が好ましい。尚、正極における電極活物質含有層の厚みは、通常1~1000 μm 、好ましくは10~200 μm とされる。

【0043】本発明において、以上により得られる電極を正極とし、負極、及び電解質からリチウム二次電池が構成される。

【0044】ここで、負極は、従来公知の方法により、負極活物質を、結着剤と共に溶媒に分散させた塗布液となし、該塗布液を集電体表面に塗布し、乾燥させた後、好ましくは一軸プレスやロールプレス等により圧密化処理を行うことにより、集電体表面に負極活物質含有層を形成し、負極とされる。

【0045】ここで、用いられる負極活物質としては、例えば、リチウム、リチウムアルミニウム合金、黒鉛、石炭系や石油系コークスの炭化物、石炭系や石油系ピッチの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂や結晶セルロース等の炭化物、ファーネスブラックやアセチレンブラック等のカーボンブラック、及び、 SnO 、 SnO_2 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ (MはHg、

P、B、Si、Ge、又はSbであり、 x は $0 \leq x < 1$ である。)、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$ (MはMg、P、B、Si、Ge、Sb、又はMnであり、 x は $0 \leq x < 3$ である。)、 LiSiO_2 、 SiO_2 、 LiSnO_2 等が挙げられ、又、結着剤、溶媒等は前記正極の形成における同様のものが挙げられる。又、集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の箔が挙げられ、負極の集電体としては銅箔が好ましい。

【0046】又、電解質としては、従来公知の、例えば、電解質を有機溶媒に溶解させた有機電解液、又は、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等が用いられ、中で、有機電解液が好ましい。

【0047】その有機電解液に用いられる電解質としては、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられる。

【0048】、又、用いられる有機溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン等のエーテル類、4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、メチルホルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート等のエステル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン系化合物類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジエチルアミン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0049】尚、有機溶媒としては、以上挙げた中で、25℃における比誘電率が20以上の高誘電率溶媒、例えば、エチルカーボネート、プロピレンカーボネート、及びそれらの水素原子がハロゲン原子或いはアルキル基等で置換された化合物等、が好ましく、有機溶媒中に占める高誘電率溶媒の割合を20重量%以上とするのが好ましく、30重量%以上とするのが更に好ましく、40重量%以上とするのが特に好ましい。

【0050】又、リチウム二次電池としては、必要に応

じて前記正極と前記負極の間にセパレータを介在させてもよく、そのセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、セルロース、セルロースアセテート等の高分子の微多孔性フィルム、これらの高分子繊維やガラス繊維等の不織布フィルター等が用いられる。

【0051】中で、本発明においては、ポリエチレン微多孔性フィルムが好ましく、そのポリエチレンとしては、高温での形状維持性を確保する上で、分子量が好ましくは50万以上、更に好ましくは100万以上、特に好ましくは150万以上であり、高温での微多孔の閉塞性を確保する上で、好ましくは500万以下、更に好ましくは400万以下、特に好ましくは300万以下の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例及び比較例において用いた(A)成分の層状リチウム系複合酸化物、(B)成分の導電剤、及び(C)成分の結着剤は、以下の通りのものである。

【0053】(A)層状リチウム系複合酸化物

A-1：下記製造例によって製造された層状リチウム系複合酸化物

リチウム源化合物としての水酸化リチウム一水和物 $[\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、ニッケル源化合物としての水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 、及び、マンガン源化合物としての三酸化マンガン $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ を、最終的に得られる層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物における各原子のモル比で、リチウム原子 $[\text{Li}]$ ：ニッケル原子 $[\text{Ni}]$ ：マンガン原子 $[\text{Mn}] = 1.00 : 0.50 : 0.50$ となる量を、純水に加えて固形分濃度12.5重量%のスラリーを調製し、このスラリーを、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機(シンマルエンタープライゼス社製「ダイノーミルKD-20B型」)を用いて混合すると共に、スラリー中の各化合物の平均粒子径が、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置により測定した値として $0.3\mu\text{m}$ になるまで、約6時間湿式粉碎した。

【0054】次いで、得られたスラリーを、スプレードライヤー(藤崎電機社製「四流体ノズル型スプレードライヤー」)を用いて、 $1.2\text{m}^3/\text{分}$ の導入量でダウンフローさせた 90°C の加熱空気流に対して直交方向に $1.3\text{m}^3/\text{分}$ の加圧空気によりノズルから噴出させ、噴霧乾燥により乾燥させた後、得られた粉体粒子を空气中で 900°C で10時間焼成することにより、モル比で、リチウム原子 $[\text{Li}]$ ：ニッケル原子 $[\text{Ni}]$ ：マンガン原子 $[\text{Mn}] = 1.00 : 0.50 : 0.50$ の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を製造し

た。

【0055】得られた層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体は、ほぼ球形を有する粒子であり、粉末X線回折を測定したところ、菱面体晶の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物であることが確認された。又、全自動粉体比表面積測定装置(大倉理研製「AMS8000型」)を用いてBET法による比表面積(SSA_B)を測定したところ、 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0056】A-2：下記製造例によって製造された層状リチウム系複合酸化物

リチウム源化合物としての水酸化リチウム一水和物 $[\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、ニッケル源化合物としての水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 、マンガン源化合物としての三酸化マンガン $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ 、及び、コバルト源化合物として水酸化コバルト $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ を、最終的に得られる層状リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物における各原子のモル比で、リチウム原子 $[\text{Li}]$ ：ニッケル原子 $[\text{Ni}]$ ：マンガン原子 $[\text{Mn}]$ ：コバルト原子 $[\text{Co}] = 1.00 : 1/3 : 1/3 : 1/3$ となる量で用いた外は、前記A-1の製造例と同様にして、モル比で、リチウム原子 $[\text{Li}]$ ：ニッケル原子 $[\text{Ni}]$ ：マンガン原子 $[\text{Mn}]$ ：コバルト原子 $[\text{Co}] = 1.00 : 1/3 : 1/3 : 1/3$ の層状リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体を製造した。

【0057】得られた層状リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体は、ほぼ球形を有する粒子であり、粉末X線回折を測定したところ、菱面体晶の層状リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物であることが確認された。又、前記と同様の方法で測定した比表面積(SSA_B)は、 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0058】(B)導電剤

B-1：ケッチェンブラックインターナショナル社製「ケッチェンブラックEC600JD」、比表面積(SSA_B) $1,280\text{m}^2/\text{g}$ 。

B-2：ケッチェンブラックインターナショナル社製「ケッチェンブラックEC」、比表面積(SSA_B) $800\text{m}^2/\text{g}$ 。

B-3：アセチレンブラック(電気化学工業社製「デンカブラック」)、比表面積(SSA_B) $68\text{m}^2/\text{g}$ 。

B-4(比較例用)：活性炭、比表面積(SSA_B) $2,200\text{m}^2/\text{g}$ 。

B-5(比較例用)：アセチレンブラック(電気化学工業社製「デンカブラックHS-100」)、比表面積(SSA_B) $39\text{m}^2/\text{g}$ 。

(C)結着剤

C-1：テトラフルオロエチレン粉体。

【0059】実施例1~7、比較例1~2

電極活物質含有組成物として、それぞれ表1に示す

(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を用い、直径

9 mmの円形に打ち抜いたときの重量が約8 mgとなる厚さでシートに成形し、該シートから直径9 mmの円形に打ち抜き、アルミニウム製エキスパンドメタルの片面に圧着することにより正極を作製した。この正極を試験極とし、リチウム金属を対極としてコインセルを組み、これに、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流充電、即ち正極からリチウムイオンを放出させる反応を上限4.3 Vで行い、次いで、電流密度 0.2 mA/cm^2 の定電流放電、即ち正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応を下限3.0 Vで行ったときの、正極活物質単位重量当たりの初期充電容量 $[Q_s(C) (\text{mAh/g})]$ 、及び、初期放電容量 $[Q_s(D) (\text{mAh/g})]$ を測定した。

【0060】一方、負極活物質としての黒鉛粉末($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ 、平均粒子径 $= 8 \sim 10 \mu\text{m}$)、結着剤としてのポリビニリデンフルオライドを、92.5重量%：7.5重量%の割合となる量でN-メチルピロリドンに分散させてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥させた後、直径12 mmの円形に打ち抜き、 0.5 トン/cm^2 でプレスすることにより負極を作製した。この負極を試験極とし、リチウム金属を対極としてコインセルを組み、これに 0.2 mA/cm^2 の定電流で負極にリチウムイオンを吸蔵させる反応を下限0 Vで行ったときの、負極活物質単位重量当たりの初期吸蔵容量 $[Q_f (\text{mAh/g})]$ を測定した。

【0061】引き続き、正極缶の上に、前記正極用シートから直径12 mmの円形に打ち抜いたもの(重量が約18 mg)をアルミニウム製エキスパンドメタルに圧着することにより作製した正極を載置し、その上にセパレータとしての多孔性ポリエチレンフィルム(厚さ $25 \mu\text{m}$)を載置し、ポリプロピレン製ガスケットで押さ

え、前記で作製した負極を載置し、更に厚み調整用のスペーサーを載置した後、非水電解液としての、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(容積比3：7)に1モル/リットルの六弗化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解させた溶液を、電池内に加えて十分にしみ込ませ、次いで、負極缶を載置して封口することによりコインセルを作製した。尚、その際、正極活物質重量(g)/負極活物質重量(g) $= \{ [Q_f (\text{mAh/g})] / 1.2 \} / [Q_s(C) (\text{mAh/g})]$ となるように設定した。

【0062】得られたコインセルについて、1時間率電流値 $[1C (\text{mA})] = [Q_s(D) (\text{mAh/g})] \times \text{正極活物質重量(g)}$ と設定して、先ず、室温で、定電流0.2 Cで、充電上限電圧4.2 V、下限放電電圧3.0 Vとして、充放電2サイクルの試験を行い、その際の2サイクル目における正極活物質単位重量当たりの放電容量 $[Q_s'(D) (\text{mAh/g})]$ を測定した。

【0063】引き続き、電池を十分緩和した後、1時間率電流値 $[1C' (\text{mA})] = [Q_s'(D) (\text{mAh/g})] \times \text{正極活物質重量(g)}$ と設定して、定電流 $C' / 3$ で72分間充電を行い、その状態で1時間静置して放電深度60%に調整し、次いで、 -30°C の低温雰囲気下で1時間以上静置した後、定電流 $2.5 C'$ で10秒間放電を行った。このときの放電直前のOCV(Open Circuit Voltage)と放電後のOCVとの差(ΔV)を測定することにより、クロノポテンシオメトリーの測定を実施し、結果を表1に示した。 ΔV が小さい程、電池の抵抗が小さく大電力の取り出しが可能であり、従って、低温雰囲気下での放電容量の低下が抑制されていることを意味する。

【0064】

【表1】

表1

	実 施 例							比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
電極活物質含有組成物 (重量%)									
(A)成分 A-1(SSA _A = 5 m ² /g) A-2(SSA _A = 2 m ² /g)	75	75	75	75	75	85	85	75	75
(B)成分 B-1(SSA _B = 1,280 m ² /g) B-2(SSA _B = 800 m ² /g) B-3(SSA _B = 68 m ² /g) B-4(SSA _B = 2,200 m ² /g) B-5(SSA _B = 39 m ² /g)	20	20	20	20	4 16	10	10	20	20
(C)成分 C-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(A)成分SSA _A / (B)成分SSA _B 1/2	568	358	898	566	151	898	566	1555	27
リチウム二次電池 開路電圧差 ΔV (mV)	584	658	602	668	836	755	819	899	974

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、層状リチウム系複合酸化物の電極活物質含有層を構成する組成物であって、低

温雰囲気下での放電容量の低下を抑制した電極活物質含有組成物、並びに該組成物を用いた電極及びリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL02 AL03 AL06
AL07 AL08 AL12 AM00 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 AM11
AM16 DJ08 DJ17 EJ04 EJ12
HJ01 HJ02 HJ07
5H050 AA06 BA16 BA17 CA08 CA09
CB02 CB03 CB07 CB08 CB09
CB12 DA10 DA11 EA10 EA24
FA19 HA01 HA02 HA07